

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2002 年 10 月 31 日 (31.10.2002)

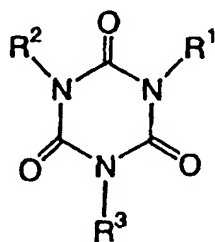
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/086624 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/11, H01L 21/027, C09D 201/02, 5/00, 179/04, H01L 21/302
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/03576
- (22) 国際出願日: 2002 年 4 月 10 日 (10.04.2002)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2001-111230 2001 年 4 月 10 日 (10.04.2001) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町 3 丁目 7 番地 1 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 尊経夫・外 (HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台 3 丁目 2 番地 新御茶ノ水アーバントリニティ 5 階 尊経特許事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, JP, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者: および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 岸岡 高広 (KISHIOKA, Takahiro) [JP/JP]; 〒939-2753 富山県 婦負郡婦中町 笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社 富山研究開
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: COMPOSITION FOR FORMING ANTIREFLECTION FILM FOR LITHOGRAPHY

(54) 発明の名称: リソグラフィー用反射防止膜形成組成物



(1)

(57) Abstract: A composition for forming an antireflection film for use in a lithographic process for semiconductor device production, which contains as a component a resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both. The structural units are preferably represented by the following formula (1): (1) and can be contained in the main chain or side chains of the resin or in both. The antireflection film for lithography obtained from the composition has a high reflection-preventive effect and does not cause intermixing with a resist layer to give an excellent resist pattern. It has higher selectivity in dry etching than the resist.

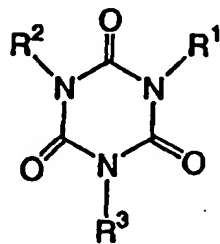
[続葉有]

WO 02/086624 A1



## (57) 要約:

本発明は、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物に関する。該構造単位は、好ましくは次式(1)：



式(1)

で表され、樹脂の主鎖、側鎖並びに主鎖及び側鎖の双方に含まれ得る。本反射防止膜形成組成物から得られるリソグラフィ用反射防止膜は、反射防止膜効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング選択性を有する。

## 明細書

## リソグラフィー用反射防止膜形成組成物

## 技術分野

本発明は、ArFエキシマレーザを用いるリソグラフィープロセスにおいて、下地基板からの反射による悪影響の低減に有効な反射防止膜形成組成物、並びに該反射防止膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法に関するものである。

## 背景技術

従来から半導体デバイスの製造において、フォトレジスト組成物を用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。前記微細加工はシリコンウエハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体デバイスのパターンが描かれたマスクパターンを介して紫外線等の活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理することにより、デバイス表面に、前記パターンに対応する微細凹凸を形成する加工法である。ところが、近年、半導体デバイスの高集積度化が進み、使用される活性光線もKrFエキシマレーザ(248nm)からArFエキシマレーザ(193nm)へと短波長化される傾向にある。これに伴い活性光線の基板からの乱反射や定在波の影響が大きな問題となってきた。そこで、この問題を解決すべく、フォトレジストと基板の間に反射防止膜(Bottom Anti-Reflective Coating, BARC)を設ける方法が広く検討されている。

かかる反射防止膜としては、一般的に、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、カーボン、 $\alpha$ -シリコン等の無機反射防止膜と、吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜とが知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。例えば、米国特許第5919599号明細書に記載された、架橋反応により作られるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、米国特許

第5693691号明細書に記載された、同じく架橋反応により形成されるヒドロキシル基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が提案されている。

有機反射防止膜用材料の要求される、もしくは望まれる物性には、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと（レジスト溶剤に不溶であること）、塗布時又は加熱乾燥時に反射防止膜から上塗りレジスト中への低分子物質の拡散が生じないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えば Proc. SPIE, Vol. 3678, 174-185 (1999)や、Proc. SPIE, Vol. 2195, 225-229 (1994)に記載されている。

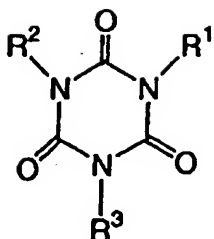
一方、特開平11-279523号には、芳香族化合物乃至脂環式化合物で置換されたトリス（ヒドロキシアルキル）イソシアヌレートを広域紫外線吸収剤に用いるという技術が記載されている。

#### 発明の開示

本発明は、特に193nmの波長の照射光を微細加工に使用する際に効果的に反射を防止し、更にその後の除去プロセスの際に迅速に除去することができ、反射防止膜として大変有用な反射防止膜形成組成物を提供するものである。すなわち、本発明の目的は、反射光防止効果が高く、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用反射防止膜を提供すること、並びに該反射防止膜形成組成物を用いたレジストパターンの形成法を提供することにある。

本発明は第1の観点として、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物、

第2の観点として、式(1)：



式 (1)

(式中、各  $R^1$ 、 $R^2$ 、及び  $R^3$  はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数 1～10 のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基である。) で表されるシアヌル酸又はその誘導体を成分とする第 1 観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 3 の観点として、式 (1) の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、該構造単位を側鎖に含む樹脂、又は該構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂が成分である第 1 観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 4 の観点として、式 (1) の化合物がトリス (ヒドロキシアルキル) イソシアヌレートである第 2 観点又は第 3 観点に記載の反射防止膜形成組成物、

第 5 の観点として、少なくとも 2 個の架橋形成官能基を有する架橋剤を更に含む第 1 観点乃至第 4 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物、

第 6 の観点として、第 1 観点乃至第 5 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなる半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜の形成方法、

第 7 の観点として、第 1 観点乃至第 5 観点のいずれか一つに記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、焼成して反射防止膜を形成し、次いで該反射防止膜上にフォトリソレジストを被覆し、続いて該基板を露光し、現像し、エッチングを為すことにより基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することからなる、半導体装置の製造方法に関する。

発明を実施するための最良の形態

本発明はシアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防

止膜形成組成物である。

本発明に用いられるシアヌル酸若しくはその誘導体の分子量は、129～1000、好ましくは129～600である。また、シアヌル酸又はその誘導体から誘導される構造単位を含む樹脂は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状等により変動するが、重量平均分子量200～1000000、好ましくは1000～1000000の樹脂である。

本発明の反射防止膜形成組成物の固形分は、0.1～50重量%である。そして、シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂の含有量は、全組成物100重量部に対して0.1～50重量部、好ましくは1～30重量部である。

シアヌル酸又はその誘導体の成分は紫外光、特に193nmの紫外線の吸収により反射防止機能を発現するものである。

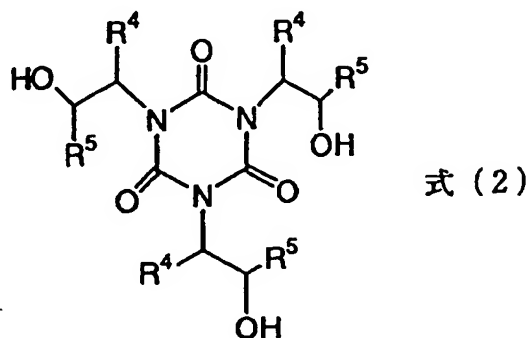
シアヌル酸又はその誘導体としては式(1)で表される化合物を用いることができる。式(1)で表されるシアヌル酸又はその誘導体からなる成分を樹脂と混合し溶媒に溶解することにより反射防止膜形成組成物として用いることができる。また、式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、同構造単位を側鎖に含む樹脂、又は同構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂を溶媒に溶解することにより反射防止膜形成組成物として用いることができる。

式(1)の化合物において、各 $R^1$ 、 $R^2$ 、及び $R^3$ はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基を表す。ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が例示される。アルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-オクチル基、*n*-ドデシル基が例示される。ベンゼン誘導体基としてはフェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基が例示される。ビニル誘導体基としてはエテニル基、プロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ヘキセニル基、オクタジエニル基が例示される。エポキシ誘導体基としては、グリシジル基、 $\beta$ -メチルグリシジル

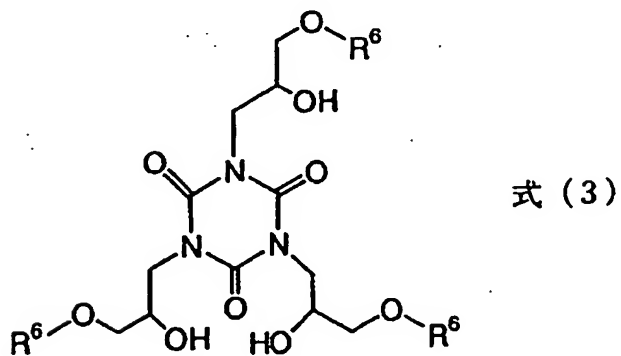
基が例示される。

これらアルキル基、ベンゼン誘導体基、及びビニル誘導体基は、未置換の基の他、置換されていてもよく、その置換基としては、塩素原子、臭素原子、フッ素原子等のハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基、アシル基が例示される。特に好ましい置換基として水酸基が挙げられる。

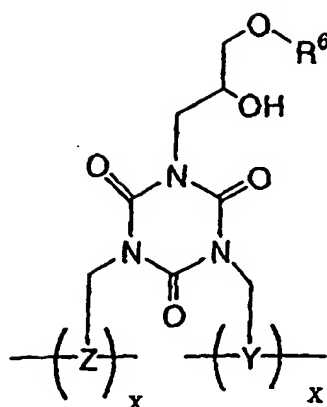
式(1)の化合物としては、式(2)で表されるトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレート：



式(3)：



で表される化合物、及び式(4)：

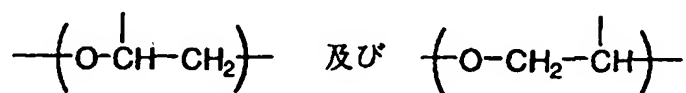


式 (4)

で表される化合物が挙げられる。

式 (2) 中の  $R^4$  及び  $R^5$  は水素原子、炭素数 1～12 のアルキル基、フェニル基、ベンジル基、トリル基等の炭素数 6～14 の芳香族基を表す。好ましいトリス (ヒドロキシアルキル) イソシアヌレートには、トリス (2-ヒドロキシエチル) イソシアヌレート、トリス (2-ヒドロキシプロピル) イソシアヌレート、トリス (2-ヒドロキシブチル) イソシアヌレート、トリス ( $\alpha$ -メチル- $\beta$ -ヒドロキシプロピル) イソシアヌレート等が例示される。

また、式 (3) 及び式 (4) 中の  $R^6$  はフェニル基、ベンジル基、トリル基、メトキシフェニル基、キシリル基、ビフェニル基、ナフチル基、アントリル基等を表す。また、式 (4) 中の  $x$  の値は 1～1000 である。式 (4) 中の  $Y$  及び  $Z$  はそれぞれ、



を表す。式 (4) の化合物は、例えばトリス- (2, 3-エポキシプロピル) -イソシアヌレートとフェノールを原料に重合して製造することができる。

式 (1) の化合物としては、特に式 (2) で示されるトリス (ヒドロキシアルキル) イソシアヌレートを用いることが好ましい。

式 (1) の化合物は樹脂との混合物の形態にて、或いは該化合物を化学結合させた樹脂の形態にて用いることができる。

本発明の反射防止膜形成組成物において、ケース 1 として樹脂と式 (1) の化



化合物を混合して用いる場合は、基板への塗布、その乾燥、及び焼成により反射防止膜を形成する際に、式（１）の化合物と樹脂が、架橋剤を介して或いは直接に結合を生じる。

また、本発明の反射防止膜形成組成物においては、式（１）の化合物を化学結合によって含ませた樹脂を含有させることができる。その場合、上記樹脂は式（１）の化合物から誘導される構造単位を樹脂の主鎖に含む樹脂でもよく、又は該構造単位を樹脂の主鎖と結合する側鎖に含む樹脂であってもよい。

ケース２として式（１）の化合物から誘導される構造単位を前記樹脂の主鎖に含む場合は、式（１）の化合物中に存在するビニル基やエポキシ基によって、式（１）の化合物をモノマーとして重合することにより得られる。また、ケース３として式（１）の化合物と重合体を形成し得るモノマーとを共重合させた場合も、式（１）の化合物を樹脂の主鎖に形成させることもできる。

ケース４として式（１）の化合物から誘導される構造単位を、樹脂の主鎖と結合する側鎖に含む場合は、式（１）の化合物中の官能基（例えば水酸基）と、樹脂中の官能基（例えば、水酸基やカルボキシル基）との反応により式（１）の化合物と樹脂を結合させることができる。

また、ケース１、ケース２、ケース３及びケース４を組み合わせてもできる。

上記ケース２の場合は、式（１）の化合物のみで樹脂が構成されることもある。ケース１、ケース２、ケース３及びケース４の場合は、式（１）の化合物と樹脂との割合は、重量比で式（１）の化合物：樹脂＝１：９９～９９：１に調整することができる。式（１）の化合物の導入量の増大に伴い、反射防止膜として用いたときのドライエッチング速度が増加する。

上記ケース１～４において式（１）の化合物と共に用いられる樹脂は、架橋剤と結合するために水酸基やカルボキシル基を有していることが好ましい。

この樹脂としては、単独重合体であってもよいし、複数の共重合体であってもよい。そのモノマー種として次のものが挙げられる。スチレン類としては、ポリヒドロキシスチレン、ポリ $\alpha$ -メチルスチレン、ポリ $p$ -メチルスチレン、ポリ $o$ -メチルスチレン、ポリ $p$ -メトキシスチレン、ポリ $p$ -クロロスチレン、ポ

リビニル安息香酸等が挙げられ、また、アクリル酸又はメタクリル酸或いはそれらの誘導体としては、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリマレイン酸、ポリフマル酸等のカルボン酸類、ポリアクリル酸メチル、ポリアクリル酸エチル、ポリアクリル酸プロピル、ポリアクリル酸イソプロピル、ポリアクリル酸n-ブチル、ポリアクリル酸イソブチル、ポリアクリル酸n-ヘキシル、ポリアクリル酸オクチル、ポリアクリル酸2-エチルヘキシル、ポリアクリル酸ラウリル、ポリアクリル酸2-ヒドロキシプロピル、ポリアクリル酸グリシジルエステル等のアクリル酸エステル及び相当するメタクリル酸エステル、ポリアクリルアミド、ポリ-N-メチロールアクリルアミド、ポリジアセトンアクリルアミド等のアミド及び相当するメタクリル酸アミド、またポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリエチルビニルエーテル等が挙げられる。特に、水酸基を有したポリアクリル酸2-ヒドロキシプロピル及びそれに相当するメタクリル酸エステル並びにカルボン酸を有したポリアクリル酸、ポリメタクリル酸が好ましい。

本発明における樹脂は、ランダム共重合体、ブロック共重合体或いはグラフト共重合体のいずれであってもよい。本発明の反射防止膜を形成する樹脂は、ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の方法により合成することができる。その形態は溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等、種々の方法が可能である。

本発明では上記樹脂以外に非架橋性のモノマーを共重合することも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整が行える。このような共重合モノマーとしては以下のものが挙げられる。例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選ばれる付加重合性不飽和結合を少なくとも1個有する化合物である。

アクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素数が1～10のアルキルアクリレートが挙げられる。

メタクリル酸エステル類としては、例えばアルキル基の炭素数が1～10のアルキルメタクリレートが挙げられる。

アクリルアミド類としては、アクリルアミドや、N-アルキルアクリルアミド、

N-アリールアクリルアミド、N, N-ジアルキルアクリルアミド、N, N-ジアリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド、N-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド等が挙げられる。

メタクリルアミド類としては、例えばメタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N, N-ジアルキルメタクリルアミド、N, N-ジアリールメタクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、N-エチル-N-フェニルメタクリルアミド等が挙げられる。

ビニルエーテル類としては、例えばアルキルビニルエーテル、ビニルアリールエーテルが挙げられる。

ビニルエステル類としては、例えばビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルトリメチルアセテートが挙げられる。

スチレン類としては、例えばスチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、ハロゲンスチレン、ヒドロキシスチレン、カルボキシスチレンが挙げられる。

クロトン酸エステル類としては、例えばクロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシル、グリセリンモノクロトネート等のクロトン酸アルキルが挙げられる。

並びに、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸或いはフマル酸のジアルキルエステル類又はモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等が挙げられる。一般的には前記式(1)で示される化合物、又はそれと結合した樹脂と共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いることができる。

本発明の反射防止膜形成組成物は、少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤を含有することができる。そのような架橋剤としては、メラミン系、置換尿素系、エポキシ基を含有するポリマー系等の架橋剤が挙げられる。好ましくは、メトキシメチル化グリコールウリル、又はメトキシメチル化メラミン等の化合物であり、特に好ましくは、テトラメトキシメチルグリコールウリル、又はヘキサメトキシメチルメラミンである。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶剤、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変動するが、全組

成物100重量部に対して0.001~20重量部、好ましくは0.01~10重量部、更に好ましくは0.1~5.0重量部である。

本発明の反射防止膜形成組成物は、上記以外に必要なに応じて更なる吸光剤、レオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤等を添加することができる。

レオロジー調整剤は、主に反射防止膜形成組成物の流動性を向上させ、特にベーク工程において、ホール内部への反射防止膜形成組成物の充填性を高めるという目的で添加される。その具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体、又はノルマルブチルステアレート、グリセリルステアレート等のステアリン酸誘導体が挙げられる。これらのレオロジー調整剤は、全組成物100重量部に対して通常30重量部未満の割合で配合される。

接着補助剤は、主に基板或いはレジストと反射防止膜形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにするという目的で添加される。その具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N'-ビス(トリメチルシリル)ウレア、ジメチルトリメチルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、γ-クロロプロピルトリメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンズイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、ウラゾール、チオウラシル、メルカプトイミダゾール、メル

カプトピリミジン等の複素環状化合物や、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素、又はチオ尿素化合物が挙げられる。これらの接着補助剤は、全組成物100重量部に対して通常5重量部未満、好ましくは2重量部未満の割合で配合される。

本発明の反射防止膜形成組成物は、ピンホールやストレーション等の発生がなく、表面むらに対する塗布性を更に向上させるために、界面活性剤を配合することができる。そのような界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等のフッ素系界面活性剤、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等が挙げられる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の全組成物100重量部当たり通常0.2重量部以下、好ましくは0.1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

本発明において、上記樹脂を溶解させる溶剤としては、エチレングリコールモ

ノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロヘキサノン等が用いられる。これらの有機溶剤は単独で、又は2種以上の組合せで使用される。

更に、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテルアセテート等の高沸点溶剤を混合して使用することができる。

これらの溶剤の中でプロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、乳酸エチル、乳酸ブチル、及びシクロヘキサノンがレベリング性の向上のために好ましい。

本発明の反射防止膜形成組成物を使用して形成したリソグラフィー用反射防止膜の上層として塗布されるレジストはネガ型、ポジ型のいずれも使用でき、その具体例としてはノボラック樹脂と1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルとからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーとからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物とからなる化学増幅型レジスト等がある。

上記のポジ型フォトリソレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カ

リウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ類の水溶液を使用することができる。更に、上記アルカリ類の水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、ノニオン系等の界面活性剤を適量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四級アンモニウム塩、更に好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド及びコリンである。

次に本発明の反射防止膜形成組成物を用いるレジストパターン形成法について説明すると、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、ガラス基板、ITO基板等の透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法により反射防止膜形成組成物を塗布した後、ベークして硬化させ反射防止膜を作成する。ここで、反射防止膜の膜厚としては0.01～3.0  $\mu\text{m}$ が好ましい。また塗布後ベークする条件としては例えば80～250℃で1～120分間である。その後フォトレジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、続いて現像、リンス、乾燥をすることにより良好なレジストを得ることができる。必要に応じて露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

#### 実施例

以下、本発明の実施例を示すが、本発明の内容がこれらに限定されるものではない。

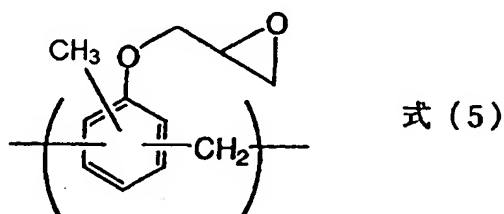
##### 合成例1（樹脂の合成）

2-ヒドロキシプロピルメタクリレート90gをプロピレングリコールモノメチルエーテル455gに溶解させた後、反応液を70℃に加温し、同時に反応液

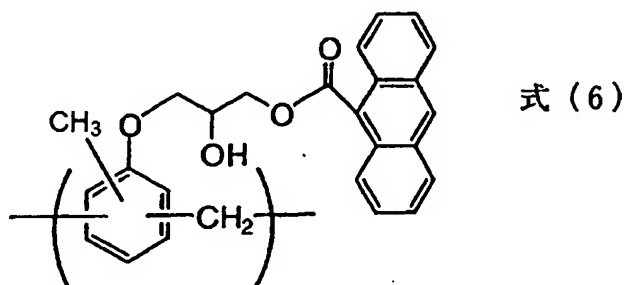
中に窒素を流した。その後、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（純正化学（株）製品）0.9 gを添加した。窒素雰囲気下で24時間攪拌した後、重合停止剤として4-メトキシフェノール（東京化成（株）製品）0.1 gを添加した。得られた樹脂のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて得られた樹脂の重量平均分子量は71300であった。溶液中の固形分は20%であった。

### 合成例2

クレゾールノボラック樹脂（旭チバ（株）製品、商品名ECN1299、重量平均分子量3900、構造を式（5）に示す。）を準備した。



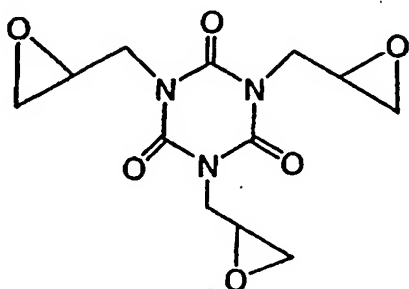
上記クレゾールノボラック樹脂10 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル80 gに添加し溶解させた。この溶解液に、9-アントラセンカルボン酸9.7 gとベンジルトリエチルアンモニウムクロリド0.26 gを添加した後、105℃で24時間反応させた。得られた高分子樹脂のGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にてその重量平均分子量は5600であった。得られた樹脂の構造を式（6）に示す。



### 合成例3

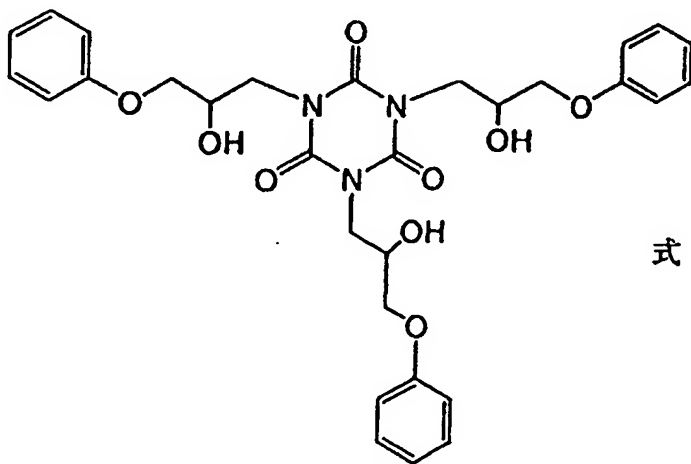


トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレート（日産化学工業（株）製品、商品名テピック、構造を式（７）に示す。）を準備した。



式（７）

上記トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレート 3.0 g をキシレン 7.0 g に添加し溶解させた。この溶解液に、フェノール 2.8 g とベンジルトリエチルアンモニウムクロリド 0.17 g を添加した後、140℃で24時間反応させた。反応後放冷し、析出してきた結晶を濾過した後、イソプロピルアルコール／アセトン＝9／1の混合溶媒で再結晶を行うことにより精製した。得られた化合物の構造を式（８）に示す。

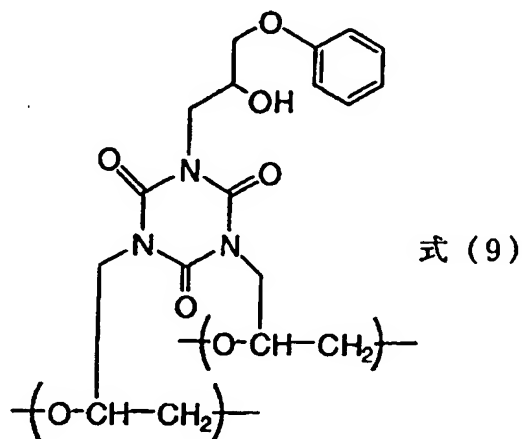


式（８）

#### 合成例 4

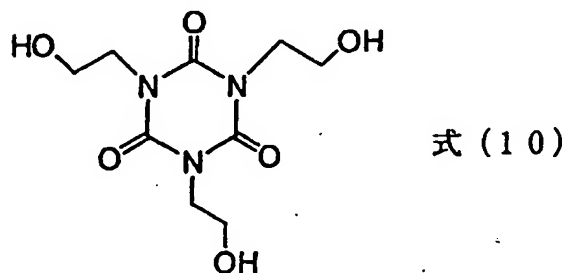
トリスー（２，３－エポキシプロピル）－イソシアヌレート 10.0 g をキシレン 24.0 に添加し溶解させた。この溶解液に、フェノール 3.2 g とベンジ

ルトリエチルアンモニウムクロリド 0.57 g を添加した後、140℃で24時間反応させた。反応後放冷し、析出してきたポリマーを濾過した後、キシレンで洗浄し、その後乾燥させた。得られたポリマー化合物の構造を式(9)に示す。このポリマーの重量平均分子量は3000であった。



#### 合成例 5

トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート(日産化学工業(株)製品、商品名タナック、構造を式(10)に示す。)を準備した。



#### 実施例 1

0.4 g のトリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、合成例1で得た1.2 g のポリ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液6 g、架橋剤として0.4 g のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04 g のp-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモ

ノメチルエーテル30gを加えた後、この混合液を孔径0.10 $\mu$ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05 $\mu$ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.08 $\mu$ m）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193nmでの屈折率nは1.76であり、光学吸光係数kは0.11であった。

## 実施例2

0.8gのトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、合成例1で得た0.8gのポリ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液4g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのp-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル30gを加えた後、この混合液を孔径0.10 $\mu$ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05 $\mu$ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.08 $\mu$ m）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193nmでの屈折率nは1.76であり、光学吸光係数kは0.17であった。

## 実施例3

1.2gのトリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、合成例1で得た0.4gのポリ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液2g、架橋剤として0.4gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04gのp-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒のプロピレングリコールモノメチルエーテル30gを加えた後、この混合液を孔径0.10 $\mu$ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05 $\mu$ mのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調

製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.08 μm）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nmでの屈折率nは1.87であり、光学吸光係数kは0.23であった。

#### 実施例4

合成例1で得た0.8 gのポリ2-ヒドロキシプロピルメタクリレート樹脂を含む反応液4.0 g、合成例3で得た化合物を0.8 g、架橋剤として0.4 gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04 gのp-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒の乳酸エチルを35 gを加えた後、この混合液を孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.08 μm）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nmでの屈折率nは1.80であり、光学吸光係数kは0.38であった。

#### 実施例5

合成例4で得た化合物を1.6 g、架橋剤として0.4 gのヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として0.04 gのp-トルエンスルホン酸を混合し、更に溶媒の乳酸エチルを35 gを加えた後、この混合液を孔径0.10 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径0.05 μmのポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で205℃で1分間加熱し、反射防止膜（膜厚0.08 μm）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nmでの屈折率nは1.96であり、光学吸光係数kは0.65であった。

### 比較例 1

上記合成例 2 で得た 2 g の樹脂を有する溶液 10 g、架橋剤として 0.53 g のヘキサメトキシメチルメラミン、及び硬化剤として 0.05 g の p-トルエンスルホン酸 1 水和物を混合し、更に溶媒の 14.3 g の乳酸エチル、1.13 g のプロピレングリコールモノメチルエーテル、及び 2.61 g のシクロヘキサノンに溶解させ 9% 溶液とした後、この混合液を孔径 0.10  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、次に、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過して反射防止膜形成組成物を溶液の形態で調製した。この溶液をスピナーを用いて、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205℃ で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 0.23  $\mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜を分光エリプソメーターで測定した結果、193 nm の屈折率  $n$  は 1.60 であり、光学吸光係数  $k$  は 0.47 であった。

### 試験例 1

実施例 1～5、及び比較例 1 で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。これをホットプレート上で 205℃ で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 0.23  $\mu\text{m}$ ）を形成した。この反射防止膜をレジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに浸漬し、その溶剤に不溶であることを確認した。

実施例 1～5、及び比較例 1 で得た溶液をスピナーにより、シリコンウエハー上に塗布した。ホットプレート上で 205℃ で 1 分間加熱し、反射防止膜（膜厚 0.23  $\mu\text{m}$ ）を形成し、その膜厚を測定した。このリソグラフィー用反射防止膜の上層として、市販のレジスト溶液（住友化学社製、PAR 710 等）をスピナーにより塗布した。これをホットプレート上で 130℃ で 1 分間加熱し、次いでレジストを露光した後、そのポストイクスポージャバークを 130℃ で 1.5 分間行った。レジストを現像させた後、反射防止膜の膜厚を測定し、実施例 1～3、及び比較例 1 で得たリソグラフィー用反射防止膜とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

そしてこれらを同一条件下でドライエッチングを行った。ドライエッチング選

択性は、フォトレジストのドライエッチング速度を1.00としたときの、反射防止膜のドライエッチング速度を示したものである。

表 1

	屈折率 (n 値)	光学吸光係数 (k 値)	ドライエッチ選択性
実施例 1	1.76	0.11	1.64
実施例 2	1.76	0.17	1.83
実施例 3	1.87	0.23	2.16
実施例 4	1.80	0.38	1.47
実施例 5	1.96	0.65	1.48
比較例 1	1.60	0.47	0.88

ドライエッチングに使用されるガス組成は $CF_4$ で行った。実施例 1 の反射防止膜形成組成物から得られた反射防止膜のエッチング特性は、比較例 1 の既存の反射防止膜に比較して高く、特に実施例 3 ではシアヌル酸誘導体の導入量の増大に伴いエッチングの速度が増加することを確認した。

反射防止膜のドライエッチング速度がフォトレジストのドライエッチング速度よりも高いことの必要性は、反射防止膜上に形成されたフォトレジストを現像し、その後でドライエッチングにより基板の下地を露出させる工程において、反射防止膜のドライエッチングの方がフォトレジストのドライエッチングよりもより速く進行することにより、フォトレジストの膜減りを抑え、効率的に反射防止膜を除去することができ、従って、現像されたフォトレジストのパターンを正確に基板に転写することができる点にある。この点で実用的な屈折率と光学吸光係数を有し、しかも高いドライエッチング速度を保持する反射防止膜を得るためには、本発明の組成よりなる反射防止膜形成組成物の使用が大変有効である。特に式 (1) の化合物の中でフェニル基や脂環構造等の官能基を分子内に含まないトリス (ヒドロキシアルキル) イソシアヌレートは高いドライエッチング速度を得る点でとりわけ有効である。

#### 産業上の利用分野

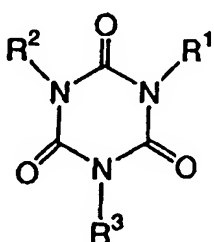
本発明により、高いドライエッチング速度を有する反射防止膜を形成することができる組成物が提供される。得られた反射防止膜は、反射防止効果が高いだけでなく、下地基板のドライエッチングプロセス時における迅速な除去が可能である。

本発明により、レジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、高い反射光防止効果を持ち、更にレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にレジスト中への拡散物がなく、高解像力及びレジスト膜厚依存性に優れた反射防止膜材料用組成物を得ることができ、かつ該組成物の使用により優れたレジストパターンを基板上に形成することができる。

## 請求の範囲

1. シアヌル酸若しくはその誘導体又はこれらから誘導される構造単位を含む樹脂を成分とする半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜形成組成物。

2. 式(1):



式(1)

(式中、各R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、及びR<sup>3</sup>はそれぞれ独立で、水素原子、ハロゲン原子、置換若しくは非置換の炭素数1～10のアルキル基、ベンゼン誘導体基、ビニル誘導体基、又はエポキシ誘導体基である。)で表されるシアヌル酸又はその誘導体を成分とする請求項1に記載の反射防止膜形成組成物。

3. 式(1)の化合物から誘導される構造単位を主鎖に含む樹脂、該構造単位を側鎖に含む樹脂、又は該構造単位を主鎖及び側鎖の双方に含む樹脂を成分とする請求項1に記載の反射防止膜形成組成物。

4. 式(1)の化合物がトリス(ヒドロキシアルキル)イソシアヌレートである請求項2又は請求項3に記載の反射防止膜形成組成物。

5. 少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を更に含む請求項1乃至請求項4のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物。

6. 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなる半導体装置製造のリソグラフィープロセスに用いる反射防止膜の形成方法。

7. 請求項1乃至請求項5のいずれか1項に記載の反射防止膜形成組成物を基板上に塗布し、焼成して反射防止膜を形成し、次いで該反射防止膜上にフォトリジストを被覆し、続いて該基板を露光し、現像し、エッチングを為すことによ



り基板上に画像を転写して集積回路素子を形成することからなる、半導体装置の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03576

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/11, H01L21/027, C09D201/02, C09D5/00, C09D179/04,  
H01L21/302

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.<sup>7</sup> G03F7/11, H01L21/027, C09D201/02, C09D5/00, C09D179/04,  
H01L21/302

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 10-204110 A (JSR Corp.), 04 August, 1998 (04.08.98), Claim 1; Par. Nos. [0001], [0002], [0009], [0016] (Family: none)	1, 3, 5 2, 7
Y	JP 11-218920 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 10 August, 1999 (10.08.99), Claim 1; Par. No. [0032] (Family: none)	2, 7
A	EP 922971 A1 (Nippon Arc Co., Ltd.), 16 June, 1999 (16.06.99), Claim & JP 10-332902 A & WO 98/54604 A	1-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
20 June, 2002 (20.06.02)Date of mailing of the international search report  
09 July, 2002 (09.07.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/03576

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-198932 A (Toray Industries, Inc.), 06 August, 1996 (06.08.96), Par. No. [0011] (Family: none)	1-7
A	JP 61-114203 A (Toray Industries, Inc.), 31 May, 1986 (31.05.86), Page 4, lower right column, lines 1 to 18 (Family: none)	1-7
A	JP 11-133207 A (Toray Industries, Inc.), 21 May, 1999 (21.05.99), Par. No. [0016] (Family: none)	1-7
A	JP 2000-47003 A (Seiko Epson Corp.), 18 February, 1999 (18.02.99), Par. No. [0021] (Family: none)	1-7
A	EP 953584 A1 (JSR Corp.), 03 November, 1999 (03.11.99), Par. No. [0151] & JP 2000-17028 A & US 6271326 A	1-7
A	WO 00/27931 A1 (JSR Corp.), 18 May, 2000 (18.05.00), Page 6, lines 3 to 4 & JP 2000-143924 A & EP 1137720 A	1-7
A	JP 2000-177381 A (Nippon Sheet Glass Co., Ltd.), 27 June, 2000 (27.06.00), Par. No. [0011] (Family: none)	1-7

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO2/03576

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/11 H01L 21/027 C09D 201/02  
C09D 5/00 C09D 179/04 H01L 21/302

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. G03F 7/11 H01L 21/027 C09D 201/02  
C09D 5/00 C09D 179/04 H01L 21/302

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 10-204110 A (ジェイエスアール株式会社) 1998.08.04, 【請求項1】 【0001】 【0002】 【0009】 【0016】 (ファミリーなし)	1, 3, 5 2, 7
Y	J P 11-218920 A (東京応化工業株式会社) 1999.08.10 【請求項1】 【0032】 (ファミリーなし)	2, 7
A	E P 922971 A1 (NIPPON ARC CO., LTD) 1999.06.16 claim	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.06.02

国際調査報告の発送日

09.07.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
郵便番号100-8915  
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

秋月 美紀子

2M

7906

電話番号 03-3581-1101 内線 6221

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	& J P 10-332902 A & WO 98/54604 A	
A	J P 8-198932 A (東レ株式会社) 1996. 08. 06, 【0011】 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 61-114203 A (東レ株式会社) 1986. 05. 31, 第4頁右下欄第1行目～第18行目 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 11-133207 A (東レ株式会社) 1999. 05. 21 【0016】 (ファミリーなし)	1-7
A	J P 2000-47003 A (セイコーエプソン株式会社) 2000. 02. 18 【0021】 (ファミリーなし)	1-7
A	EP 953584 A1 (JSR Corporation) 1999. 11. 03 【0151】 & J P 2000-17028 A & US 6271326 A	1-7
A	WO 00/27931 A1 (JSR Corporation) 2000. 05. 18 P. 6 line 3-4 & J P 2000-143924 A & EP 1137720 A	1-7
A	J P 2000-177381 A (日本板硝子株式会社) 2000. 06. 27 【0011】 (ファミリーなし)	1-7

(12) Published International Application Based on the Patent Cooperation Treaty

(19) World Intellectual Property Organization  
International Office

(43) International Publication Date  
**October 31, 2002 (31.10.2002)**

**PCT**

(10) International Publication No.  
**WO 02/086624 A1**

(51) International Claims, 7<sup>th</sup> Edition:

**G03F 7/11, H01L 21/027, C09D  
201/02, 5/00, 179/04, H01L 31/302**

(21) International Application No.:

**PCT/JP02/03576**

(22) International Application Date:

**April 10, 2002 (10.04.2002)**

(25) Language of International Application:

**Japanese**

(26) Language of International Publication:

**Japanese**

(30) Priority Data:

Application 2001-111230

**April 10, 2001 (10.04.2001) JP**

(71) Applicant (for all indicated countries except the U.S.)

**NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. [JP/JP]**

3-7-1 Kanda Nishiki-cho, Chiyoda-ku, Tokyo 101-0054 Tokyo (JP)

(72) Inventor; and

(75) Inventor/Applicant (only for the U.S.)

**KISHIOKA, Takahiro [JP/JP]**

c/o Nissan Chemical Industries, Ltd., Toyama Research and Development Center, 635 Sasakura,  
Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama Prefecture 939-2753 Toyama (JP)

**ARASE, Shioya [JP/JP]**

c/o Nissan Chemical Industries, Ltd., Electronic Materials Laboratory, 722-1 Tsuboi-cho,  
Funabashi-shi, Chiba Prefecture 274-8507 Chiba (JP)

**MIZUSAWA, Ken'ichi [JP/JP]**

c/o Nissan Chemical Industries, Ltd., Toyama Research and Development Center, 635 Sasakura,  
Fuchu-machi, Nei-gun, Toyama Prefecture 939-2753 Toyama (JP)

(74) Representative

**HANABUSA, Tsuneo et al.**

New Ochanomizu Avanttrinity [as transliterated], 5<sup>th</sup> Fl., 3-2 Kanda Surugadai, Chiyoda-ku,  
Tokyo 101-0062 Tokyo (JP)

(81) Indicated Countries (Domestic): CN, JP, KR, US.

(84) Indicated Countries (Broad): Europe Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT  
LU, MC, NL, SE, TR)

Appended Published Documents

International Search Report

For two-letter codes and other abbreviations, see "Guidance Notes to Codes and Abbreviations" given in  
the front of each regularly issued *PCT Gazette*.

**(54) Title of the Invention:**    **Composition for Forming Antireflection Film for Lithography**

[continued on next page]

**WO 02/086624 A1**

**(57) Abstract:**

This invention pertains to a composition for forming an antireflection film for use in a lithographic process for production of semiconductor devices, containing a resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both as a component. Said structural units are preferably represented by the following Formula (1):

and can be contained in the main chain, side chains, or both the main chain and side chains of the resin. The antireflection film for lithography obtained from this composition for forming an antireflection film has a high antireflection effect, does not cause intermixing with the resist layer, gives an excellent resist pattern, and has greater selectivity in dry etching than the resist.

## SPECIFICATIONS

## Composition for Forming Antireflection Film for Lithography

## Technical Field

This invention pertains to a composition for forming an effective antireflection film for reducing ill effects due to reflection from the underlayer substrate during a lithographic process using an ArF excimer laser, and a resist pattern formation method using said composition for forming an antireflection film.

## Prior Art

During production of semiconductor devices in prior art, fine working is performed by lithography using a photoresist composition. The above-mentioned fine working is a working method for forming a thin film of a photoresist composition on top of a silicon wafer, irradiating an active light beam such as ultraviolet radiation through a mask pattern on top of this on which a semiconductor device pattern has been drawn, developing, and forming minute irregularities corresponding to the above-mentioned pattern on the surface of the device by processing the silicon wafer using the resist pattern obtained as a protective film. In recent years, however, semiconductor devices are becoming increasingly highly integrated, and there is a tendency to shorten the wavelength of the active light beam used from KrF excimer lasers (248 nm) to ArF excimer lasers (193 nm). With this, scattered reflection of the active light beam from the substrate and the effects of standing waves have become major problems. Therefore, to solve this problem, the method of installing a bottom antireflective coating (BARC) between the photoresist and the substrate is being widely studied.

Generally, inorganic antireflection films such as titanium, titanium dioxide, titanium nitride, chromium oxide, carbon, or  $\alpha$ -silicon, and organic antireflection films comprised of a light-absorbing substance and a polymer compound are known as such antireflective coatings. Where the former requires installing equipment such as a vacuum deposition apparatus, a CVD apparatus, or a sputtering apparatus to form film, the latter does not require special equipment, and has been much studied for this advantage. For example, proposals are offered such as acrylic resin antireflection films having a hydroxyl group and a light-absorbing group in the same molecule fabricated by cross-linking described in U.S. Patent No. 5,919,599, and Novolak resin



antireflection films having a hydroxyl group and a light-absorbing group in the same molecule likewise formed by cross-linking described in U.S. Patent No. 5,693,691.

Physical properties demanded or desired of organic antireflection film materials include having great absorption of light or radiation, not causing intermixing with the resist layer (not being soluble in the resist solvent), not causing dispersion of low molecular weight substances from the antireflection film into the overlayer resist during coating or baking and drying, and having a higher dry etching speed than the resist. These properties are described, for example, in *Proc. SPIE*, Vol. 3678, pp. 174-185 (1999), and *Proc. SPIE*, Vol. 2195, pp. 225-229 (1994).

In addition, Japan Unexamined Patent No. 11-279523 describes the technique of using tris(hydroxyalkyl)isocyanurate substituted by a range of aromatic compounds through cyclic compounds as a broadband ultraviolet absorber.

#### Disclosure of the Invention

This invention offers a composition for forming an antireflection film that is very useful as an antireflection film that effectively prevents reflection when irradiated light, especially of 193 nm wavelength, is used for fine working, and can be removed rapidly during a subsequent removal process. That is, the purpose of this invention is to offer a composition for forming an antireflection film for lithography having a high antireflection effect, not causing intermixing with the resist layer, giving an excellent resist pattern, and having greater selectivity in dry etching than the resist, and a resist pattern formation method using said composition for forming an antireflection film.

From a first standpoint, this invention is a composition for forming an antireflection film for use in a lithographic process for production of semiconductor devices, containing a resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both as a component.

From a second standpoint, this invention is the composition for forming antireflection film described in the first standpoint, having a component of cyanuric acid or a derivative thereof represented by Formula (1):

## Formula (1)

(where  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  are independent of each other, and represent hydrogen atoms, halogen atoms, substituted or unsubstituted alkyl groups with 1 to 10 carbon, benzene derivative groups, vinyl derivative groups, or epoxy derivative groups).

From a third standpoint, this invention is the composition for forming antireflection film described in the first standpoint, having a component of a resin containing structural units derived from the compound of Formula (1) in the main chain, a resin containing said structural units in side chains, or a resin containing said structural units in both the main chain and side chains.

From a fourth standpoint, this invention is the composition for forming antireflection film described in the second or third standpoint, wherein the compound of Formula (1) is tris(hydroxyalkyl)isocyanurate.

From a fifth standpoint, this invention is the composition for forming antireflection film described in any of the first through fourth standpoints, also containing a cross-linking agent having at least two cross-link forming functional groups.

From a sixth standpoint, this invention is a method for forming an antireflection film for use in a lithographic process for production of semiconductor devices, comprised of coating, then baking, the composition for forming antireflection film described in any of the first through fifth standpoints on top of a substrate.

From a seventh standpoint, this invention is a semiconductor device production method comprised of forming an antireflection film by coating and baking the composition for forming antireflection film described in any of the first through fifth standpoints on top of a substrate, next placing a photoresist on top of said antireflection film, then transferring an image onto the substrate by exposing, developing, and etching said substrate to form an integrated circuit element.

#### Ideal Mode for Reducing the Invention to Practice

This invention is a composition for forming an antireflection film for use in a lithographic

process for production of semiconductor devices, containing a resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both as a component.

The molecular weight of the cyanuric acid or a derivative thereof used in this invention is 129 to 1000, and preferably 129 to 600. Although this varies depending on factors such as the coating solution, coating viscosity, and film shape used, the resin containing structural units derived from cyanuric acid or a derivative thereof is a resin having a weight average molecular weight of 200 to 1,000,000, and preferably 1000 to 1,000,000.

The composition for forming an antireflection film of this invention has 0.1 to 50 wt% solid parts. The content of the resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both is 0.1 to 50 parts by weight, and preferably 1 to 30 parts by weight, per 100 parts by weight total composition.

The component of cyanuric acid or a derivative thereof realizes an antireflection function by absorbing ultraviolet light, especially 193 nm ultraviolet radiation.

A compound represented by Formula (1) can be used for the cyanuric acid or a derivative thereof. A component comprised of cyanuric acid or a derivative thereof represented by Formula (1) can be used as a composition for forming an antireflection film by mixing this with a resin and dissolving the mixture in a solvent. Furthermore, structural units derived from the compound of Formula (1) can be used as a composition for forming an antireflection film by dissolving a resin containing structural units derived from the compound of Formula (1) in the main chain, a resin containing said structural units in side chains, or a resin containing said structural units in both the main chain and side chains in a solvent.

$R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  in the compound of Formula (1) are independent of each other, and are hydrogen atoms, halogen atoms, substituted or unsubstituted alkyl groups with 1 to 10 carbon, benzene derivative groups, vinyl derivative groups, or epoxy derivative groups. Examples of halogen atoms are fluorine, chlorine, bromine, and iodine. Examples of alkyl groups are methyl, ethyl, propyl, isopropyl, n-butyl, isobutyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, n-octyl, and n-dodecyl. Examples of benzene derivative groups are phenyl, benzyl, tolyl, methoxyphenyl, xylyl, biphenyl, naphthyl, and anthryl. Examples of vinyl derivative groups are ethenyl, propenyl, butenyl, butadienyl, hexenyl, and octadienyl. Examples of epoxy derivative groups are glycidyl

and -methyl-glycidyl.

These alkyl groups, benzene derivative groups, and vinyl derivative groups may be substituted as well as unsubstituted. Examples of substituted groups in these are halogen atoms such as chlorine, bromine, or fluorine, hydroxyl group, alkoxy groups, and acyl groups. An example of an especially preferred substituted group is a hydroxyl group.

Examples of compounds of Formula (1) are tris(hydroxyalkyl)isocyanurate represented by Formula (2):

Formula (2)

or Formula (3):

Formula (3)

and compounds represented by Formula (4):

## Formula (4)

$R^4$  and  $R^5$  in Formula (2) represent hydrogen groups, alkyl groups with 1 to 12 carbon, or aromatic groups with 6 to 14 carbon, such as phenyl or benzyl. Examples of the preferred tris(hydroxyalkyl)isocyanurate include tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate, tris(2-hydroxypropyl)isocyanurate, tris(2-hydroxybutyl)isocyanurate, and tris(2-methyl-2-hydroxypropyl)isocyanurate.

$R^6$  in Formula (3) and Formula (4) represents a group such as phenyl, benzyl, tolyl, methoxyphenyl, xylyl, diphenyl, naphthyl, or anthryl. The value of x in Formula (4) is from 1 to 1000. Y and Z in Formula (4) represent

and

respectively. The compound of Formula (4) can be produced by polymerizing base materials such as tris(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate and phenol.

It is especially preferred to use a tris(hydroxyalkyl)isocyanurate represented by Formula (2) for the compound of Formula (1).

Compounds of Formula (1) can be used in the form of a mixture with a resin, or in the form of a resin chemically bonded to said compound.

As Case 1 of the composition for forming an antireflection film of this invention, using a

mixture of a resin and a compound of Formula (1) produces a bond between the compound of Formula (1) and the resin, either directly or through a cross-linking agent, during formation of the antireflection film by coating the mixture onto a substrate, then drying and baking.

The composition for forming an antireflection film of this invention can also contain a resin contained by chemically bonding to a compound of Formula (1). In this case, the above-mentioned resin may be a resin containing structural units derived from the compound of Formula (1) in the main chain of the resin, or a resin containing said structural units in the side chains of the resin.

As Case 2, containing structural units derived from a compound of Formula (1) in the main chain of the above-mentioned resin is obtained by polymerizing by the vinyl groups or epoxy groups present in the compound of Formula (1) using the compound of Formula (1) as the monomer. As Case 3, a compound of Formula (1) can also form the main chain of a resin by copolymerizing a monomer capable of forming a polymer with the compound of Formula (1).

As Case 4, containing structural units derived from a compound of Formula (1) in side chains bonded to the main chain of a resin can be obtained by bonding the compound of Formula (1) to a resin by reacting functional groups (such as hydroxyl groups) in the compound of Formula (1) with functional groups (such as hydroxyl groups or carboxyl groups) in the resin.

Case 1, Case 2, Case 3, and Case 4 can also be combined.

The resin in the above-mentioned Case 2 may also be comprised of only the compound of Formula (1). The ratio between the compound of Formula (1) and the resin in Case 1, Case 2, Case 3, and Case 4 can be adjusted to a ratio by weight of compound of Formula (1)/resin = 1/99 to 99/1. Increasing the amount of compound of Formula (1) introduced increases the dry etching speed when used as an antireflection film.

The resin used together with the compound of Formula (1) in the above-mentioned Cases 1 to 4 preferably has hydroxyl groups or carboxyl groups for bonding with the cross-linking agent.

This resin may be a homopolymer or a multiple copolymer. The following are examples of types of monomers used in this resin: Examples of styrenes include polyhydroxystyrene, poly-methyl styrene, poly-p-methylstyrene, poly-o-methylstyrene, poly-p-methoxystyrene, poly-p-

chlorostyrene, and polyvinyl benzoate. Examples of acrylic acid, methacrylic acid, or derivatives of these include carboxylic acids such as polyacrylic acid, polymethacrylic acid, polymaleic acid, or polyfumaric acid, acrylic esters and corresponding methacrylic esters such as methyl polyacrylate, ethyl polyacrylate, propyl polyacrylate, isopropyl polyacrylate, n-butyl polyacrylate, isobutyl polyacrylate, n-hexyl polyacrylate, octyl polyacrylate, 2-ethylhexyl polyacrylate, lauryl polyacrylate, 2-hydroxypropyl polyacrylate, or glycidyl polyacrylic ester, amides and corresponding methacrylic amides such as polyacrylamide, poly-N-methylol acrylamide, or polydiacetone acrylamide, and polyacrylonitrile, vinyl polychloride, and polyethyl vinyl ether. Especially preferred are 2-hydroxypropyl polyacrylate and its corresponding methacrylic ester having hydroxyl groups, and polyacrylic acid and polymethacrylic acid having carboxylic acids.

The resin in this invention may be any of a random copolymer, a block copolymer, or a graft copolymer. The resin for forming the antireflection film of this invention can be synthesized by methods such as radical polymerization, anionic polymerization, or cationic polymerization. Various modes can be used for this method, including solution polymerization, suspension polymerization, emulsification polymerization, and block polymerization.

Non-cross-linking monomers other than the resin described above can also be copolymerized in this invention. This can enable fine adjustments such as dry etching speed or reflectance. Examples are compounds having at least one addition-polymerizable unsaturated bond selected from compounds such as acrylic esters, acrylamides, methacrylic esters, methacrylamides, allyl compounds, vinyl ethers, vinyl esters, styrenes, or crotonic esters.

Examples of acrylic esters are alkyl acrylates with 1 to 10 carbon in the alkyl groups.

Examples of methacrylic esters are alkyl methacrylates with 1 to 10 carbon in the alkyl groups.

Examples of acrylamides include acrylamide, N-alkyl acrylamides, N-aryl acrylamides,

N,N-dialkyl acrylamides, N,N-diallyl acrylamides, N-methyl-N-phenyl acrylamide, N-hydroxyethyl-N-methyl acrylamide, and N-2-acetamide ethyl-N-acetyl acrylamide.

Examples of methacrylamides include methacrylamide, N-alkyl methacrylamides, N-allyl methacrylamides, N,N-dialkyl methacrylamides, N,N-diallyl methacrylamides, N-hydroxyethyl-N-methyl methacrylamide, N-methyl-N-phenyl acrylamide, and N-ethyl-N-phenyl methacrylamide.

Examples of vinyl ethers are alkyl vinyl ethers and vinyl allyl ethers.

Examples of vinyl esters are vinyl butyrate, vinyl isobutyrate, and vinyl trimethylacetate.

Examples of styrenes are styrene, alkyl styrenes, alkoxy styrenes, halogen styrenes, hydroxystyrenes, and carboxystyrenes.

Examples of crotonic esters are alkyl crotonates such as butyl crotonate, hexyl crotonate, or glycerin monocrotonate.

Other examples of such monomers include dialkyl itaconates, maleic acid or fumaric acid dialkyl esters or monoalkyl esters, crotonic acid, itaconic acid, maleic anhydride, maleimide, acrylonitrile, methacrylonitrile, and maleinonitrile. Generally, any compound can be used so long as it is an addition-polymerizable unsaturated compound capable of copolymerizing a compound represented by the above-mentioned Formula (1) or a resin bonded to this compound.

The composition for forming an antireflection film of this invention can contain a cross-linking agent having at least two cross-link forming functional groups. Examples of such cross-linking agents include melamine type, substituted urea type, and epoxy-group containing polymer type cross-linking agents. Preferably, this agent is a compound such as methoxymethylated glycol lauryl or methoxymethylated melamine, and especially preferably tetramethoxymethylglycol lauryl or hexamethoxymethylmelamine. The content of the cross-linking agent varies depending on factors such as the coating solution used, the underlayer substrate used, the solution viscosity demanded, and the film shape demanded, but may be 0.001



to 20 parts by weight, preferably 0.01 to 10 parts by weight, and more preferably 0.1 to 5.0 parts by weight per 100 parts by weight total composition.

As required, the composition for forming an antireflection film of this invention can contain additives other than described above, such as light absorbers, rheology regulators, adhesion aids, or surface active agents.

Rheology regulators are mainly added for the purpose of improving the fluidity of the composition for forming an antireflection film, especially during the baking step, and increasing the amount of the composition for forming an antireflection film packed inside holes. Specific examples are phthalic acid derivatives such as dimethyl phthalate, diethyl phthalate, diisobutyl phthalate, dihexyl phthalate, or butyl isodecyl phthalate, adipic acid derivatives such as dinormal butyl adipate, diisobutyl adipate, diisooctyl adipate, or octyldecyl adipate, maleic acid derivatives such as dinormal butyl maleate, diethyl maleate, or dinonyl maleate, oleic acid derivatives such as methyl oleate, butyl oleate, or tetrahydrofurfuryl oleate, and stearic acid derivatives such as normal butyl stearate or glyceryl stearate. These rheology regulators are normally added at a proportion of less than 30 parts by weight per 100 parts by weight total composition.

Adhesion aids are mainly added for the purpose of improving the adhesion of the composition for forming an antireflection film to the resist, and especially to prevent the resist from peeling off during developing. Specific examples are chlorosilanes such as trimethylchlorosilane, dimethylchlorosilane, methyldiphenylchlorosilane, or chloromethyldimethylchlorosilane, alkoxysilanes such as trimethylmethoxysilane, dimethyldiethoxysilane, methyldimethoxysilane, dimethylvinylethoxysilane, diphenyldimethoxysilane, or phenyltriethoxysilane, silazanes such as hexamethyldisilazane, N,N-bis(trimethylsilyl)urea, dimethyltrimethylsilylamine, or trimethylsilylimadazole, silanes such as vinyltrichlorosilane, -aminopropyltriethoxysilane, or -glycidoxypropyltrimethoxysilane, heterocyclic compounds such as benzotriazole, benzimidazole, indazole, imidazole, 2-mercaptobenzimidazole, 2-mercaptobenzothiazole, 2-mercaptobenzoxazole, urazole, thiouracil, mercaptoimidazole, or mercaptopyrimidine, ureas

such as 1,1-dimethylurea or 1,3-dimethylurea, and thiourea compounds. These adhesion aids are normally added at a proportion of less than 5 parts by weight, and preferably less than 2 parts by weight, per 100 parts by weight total composition.

Surface active agents can be added to the composition for forming an antireflection film of this invention to prevent phenomena such as pin-holes or striation, and further improve the ability to coat over surface irregularities. Examples of such surface active agents are nonionic surface active agents, including polyoxyethylene alkyl ethers such as polyoxyethylene lauryl ether, polyoxyethylene stearyl ether, polyoxyethylene cetyl ether, or polyoxyethylene oleyl ether, polyoxyethylene alkyl allyl ethers such as polyoxyethylene octyl phenol ether or polyoxyethylene nonyl phenol ether, polyoxyethylene-polyoxypropylene block copolymers, sorbitan fatty acid esters such as sorbitan monolaurate, sorbitan monopalmitate, sorbitan monostearate, sorbitan monooleate, sorbitan trioleate, or sorbitan tristearate, and polyoxyethylene sorbitan fatty acid esters such as polyoxyethylene sorbitan monolaurate, polyoxyethylene sorbitan monopalmitate, polyoxyethylene sorbitan monostearate, polyoxyethylene sorbitan trioleate, or polyoxyethylene sorbitan tristearate; fluorinated surface active agents such as Eftop EF301, EF303, and EF352 (manufactured by Tochem Products, Ltd.), Megafak F171 and F173 (manufactured by Dainippon Ink and Chemicals, Inc.), Florad FC430 and FC431 (manufactured by Sumitomo 3M Ltd.), or Asahi Gard AG710 and Sauflon S-382, SC101, SC102, SC103, SC104, SC105, and SC106 (manufactured by Asahi Chemical Industry Co., Ltd.); and Organosiloxane Polymer KP341 (manufactured by Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). The content of these surface active agents is normally no more than 0.2 part by weight, and preferably no more than 0.1 part by weight, per 100 parts by weight total composition of this invention. These surface active agents can be added singly or by combining two or more types.

Solvents used for dissolving the above-mentioned resins in this invention include

ethylene glycol monomethyl ether, ethylene glycol monoethyl ether, methyl Cellosolve acetate, ethyl Cellosolve acetate, diethylene glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, propylene glycol, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, propylene glycol propyl ether acetate, toluene, xylene, methyl ethyl ketone, cyclopentanone, cyclohexanone, ethyl 2-hydroxypropionate, ethyl 2-hydroxy-2-methylpropionate, ethyl ethoxyacetate, ethyl hydroxyacetate, methyl 2-hydroxy-3-methylbutyrate, methyl 3-methoxypropionate, ethyl 3-methoxypropionate, ethyl 3-ethoxypropionate, methyl 3-ethoxypropionate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, ethyl acetate, butyl acetate, ethyl lactate, butyl lactate, and cyclohexanone. These organic solvents can be used singly or by combining two or more types.

These can also be used by mixing with high-boiling-point solvents such as propylene glycol monobutyl ether or propylene glycol monobutyl ether acetate.

Of these solvents, propylene glycol monomethyl ether, propylene glycol monomethyl ether acetate, ethyl lactate, butyl lactate, and cyclohexanone are preferred for improving leveling.

The resist coated as the upper layer over an antireflection film for lithography formed using the composition for forming an antireflection film of this invention can be either a negative resist or a positive resist. Concrete examples include positive resists comprised of a Novolak resin and 1,2-naphthoquinonediazide sulfonic ester, chemical amplification resists comprised of a photo-acid generator and a binder having a group for raising the alkali solution speed when decomposed by acid, chemical amplification resists comprised of an alkali-soluble binder, a photo-acid generator, and a low molecular weight compound for raising the alkali solution speed when decomposed by acid, and chemical amplification resists comprised of a photo-acid generator, a binder having a group for raising the alkali solution speed when decomposed by acid, and a low molecular weight compound for raising the alkali solution speed when decomposed by acid.

A water-soluble solution of inorganic alkalis such as sodium hydroxide, potassium

hydroxide, sodium carbonate, sodium silicate, sodium metasilicate, or ammonia water, primary amines such as ethylamine or n-propylamine, secondary amines such as diethylamine or di-n-butylamine, tertiary amines such as triethylamine or methyldiethylamine, alcohol amines such as dimethylethanolamine or triethanolamine, quaternary ammonium salts such as tetramethylammonium hydroxide, tetraethylammonium hydroxide, or choline, or cyclic amines such as pyrrole or piperidine can be used as the developing solution for the above-mentioned positive photoresists. Furthermore, an appropriate amount of alcohols such as isopropyl alcohol and surface active agents such as nonionic surface active agents can also be added to a water-soluble solution of the above-mentioned alkalis. Of these developing solutions, quaternary ammonium salts are preferred, and tetramethylammonium hydroxide and choline are more preferred.

Next, to explain the method for forming a resist pattern using the composition for forming an antireflection film of this invention, an antireflection film is fabricated by coating the composition for forming an antireflection film by a suitable coating method such as a spinner or a coater on top of a substrate used for producing finely integrated circuit elements (for example, a transparent substrate such as silicon coated with silicon dioxide, a glass substrate, or an ITO substrate), then curing by baking. The thickness of the antireflection film obtained is preferably 0.01 to 3.0  $\mu\text{m}$ . The baking conditions after coating are, for example, baking at 80 to 250°C for 1 to 120 minutes. Next, a satisfactory resist can be obtained by coating a photoresist and exposing through a particular mask, then developing, rinsing, and drying. Post-exposure baking (PEB) can also be performed as required.

### Working Examples

Working examples of this invention are indicated below, but the details of this invention are not limited to these.

### Synthesis Example 1 (Resin Synthesis)

After dissolving 90 g 2-hydroxypropyl methacrylate in 455 g propylene glycol monomethyl ether, the reaction solution was heated to 70°C while simultaneously purging the

reaction solution with nitrogen. Next, 0.9 g azobisisobutyronitrile (Junsei Chemical Co., Ltd., product) was added as a polymerization initiator. After agitating in a nitrogen atmosphere for 24 hours, 0.1 g 4-methoxyphenyl (Tokyo Chemical Co., Ltd., product) was added as a polymerization terminator. When the resin obtained was subjected to GPC analysis, the weight average molecular weight of the resin obtained was 1300 converted to standard polystyrene. Solid parts in the solution were 20%.

#### Synthesis Example 2

A cresol Novolak resin (Asahi Chiba Co., Ltd., product, trade name: ECN1299, weight average molecular weight: 3900, structure shown by Formula (5)) was prepared.

#### Formula (5)

10 g Novolak resin described above were added and dissolved in 80 g propylene glycol monomethyl ether. 9.7 g 9-Anthracene carboxylic acid and 0.26 g benzyltriethylammonium were added to this solution, then reacted at 105°C for 24 hours. When the polymer resin obtained was subjected to GPC analysis, its weight average molecular weight was 5600 converted to standard polystyrene. The structure of the resin obtained is shown by Formula (6):

#### Formula (6)

#### Synthesis Example 3

Tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate (Nissan Chemical Industries, Ltd., product, trade name: Tepik, structure shown by Formula (7)) was prepared.

Formula (7)

3.0 g tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate described above were dissolved in 7.0 g xylene. 2.8 g Phenol and 0.17 g benzyltriethylammonium chloride were added to this solution, then reacted at 140°C for 24 hours. After reacting, the system was allowed to cool. The precipitated crystal was filtered out, then refined by recrystallizing by a solvent mixture of isopropyl alcohol/acetone = 9/1. The structure of the resin obtained is shown by Formula (8):

Formula (8)

#### Synthesis Example 4

10.0 g Tris-(2,3-epoxypropyl)-isocyanurate were dissolved in 24.0 g xylene. 3.2 g

Phenol and 0.57 g benzyltriethylammonium chloride were added to this solution, then reacted at 140°C for 24 hours. After reacting, the system was allowed to cool. The precipitated polymer was filtered out, then washed with xylene and afterward dried. The structure of the resin obtained is shown by Formula (9). The weight average molecular weight of this polymer was 3000.

Formula (9)

#### Synthesis Example 5

Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate (Nissan Chemical Industries, Ltd., product, trade name: Tanac, structure shown by Formula (10)) was prepared.

Formula (10)

#### Working Example 1

0.4 g Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate, 6 g reaction solution containing 1.2 g poly-2-hydroxypropyl methacrylate resin obtained in Synthesis Example 1, 0.4 g hexamethoxymethylmelamine as a cross-linking agent, and 0.04 g p-toluenesulfonic acid as a

curing agent were mixed. After also adding 30 g propylene glycol monomethyl ether as a solvent, this solution mixture was filtered using a 0.10  $\mu\text{m}$  pore diameter microfilter made of polyethylene, then filtered using a 0.05  $\mu\text{m}$  pore diameter microfilter made of polyethylene to regulate the solution mode of the composition for forming an antireflection film. This solution was coated onto a silicon wafer using a spinner. This wafer was baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and an antireflection film (film thickness: 0.08  $\mu\text{m}$ ) was formed. As a result of measuring this antireflection film by a spectroscopic ellipsometer, index of refraction  $n$  at 193 nm was 1.76, and coefficient of optical absorptance  $k$  was 0.11.

#### Working Example 2

0.8 g Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate, 4 g reaction solution containing 0.8 g poly-2-hydroxypropyl methacrylate resin obtained in Synthesis Example 1, 0.4 g hexamethoxymethylmelamine as a cross-linking agent, and 0.04 g p-toluenesulfonic acid as a curing agent were mixed. After also adding 30 g propylene glycol monomethyl ether as a solvent, this solution mixture was filtered using a 0.10  $\mu\text{m}$  pore diameter microfilter made of polyethylene, then filtered using a 0.05  $\mu\text{m}$  pore diameter microfilter made of polyethylene to regulate the solution mode of the composition for forming an antireflection film. This solution was coated onto a silicon wafer using a spinner. This wafer was baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and an antireflection film (film thickness: 0.08  $\mu\text{m}$ ) was formed. As a result of measuring this antireflection film by a spectroscopic ellipsometer, index of refraction  $n$  at 193 nm was 1.76, and coefficient of optical absorptance  $k$  was 0.17.

#### Working Example 3

1.2 Tris(2-hydroxyethyl)isocyanurate, 2 g reaction solution containing 0.4 g poly-2-hydroxypropyl methacrylate resin obtained in Synthesis Example 1, 0.4 g hexamethoxymethylmelamine as a cross-linking agent, and 0.04 g p-toluenesulfonic acid as a curing agent were mixed. After also adding 30 g propylene glycol monomethyl ether as a solvent, this solution mixture was filtered using a 0.10  $\mu\text{m}$  pore diameter microfilter made of polyethylene, then filtered using a 0.05  $\mu\text{m}$  pore diameter microfilter made of polyethylene to regulate the solution mode of the composition for forming an antireflection film. This solution



was coated onto a silicon wafer using a spinner. This wafer was baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and an antireflection film (film thickness: 0.08  $\mu$ m) was formed. As a result of measuring this antireflection film by a spectroscopic ellipsometer, index of refraction  $n$  at 193 nm was 1.87, and coefficient of optical absorptance  $k$  was 0.23.

#### Working Example 4

4.0 g Reaction solution containing 0.8 g poly-2-hydroxypropyl methacrylate resin obtained in Synthesis Example 1, 0.8 g compound obtained in Synthesis Example 3, 0.4 g hexamethoxymethylmelamine as a cross-linking agent, and 0.04 g p-toluenesulfonic acid as a curing agent were mixed. After also adding 35 g ethyl lactate as a solvent, this solution mixture was filtered using a 0.10  $\mu$ m pore diameter microfilter made of polyethylene, then filtered using a 0.05  $\mu$ m pore diameter microfilter made of polyethylene to regulate the solution mode of the composition for forming an antireflection film. This solution was coated onto a silicon wafer using a spinner. This wafer was baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and an antireflection film (film thickness: 0.08  $\mu$ m) was formed. As a result of measuring this antireflection film by a spectroscopic ellipsometer, index of refraction  $n$  at 193 nm was 1.80, and coefficient of optical absorptance  $k$  was 0.38.

#### Working Example 5

1.6 g Compound obtained in Synthesis Example 4, 0.4 g hexamethoxymethylmelamine as a cross-linking agent, and 0.04 g p-toluenesulfonic acid as a curing agent were mixed. After also adding 35 g ethyl lactate as a solvent, this solution mixture was filtered using a 0.10  $\mu$ m pore diameter microfilter made of polyethylene, then filtered using a 0.05  $\mu$ m pore diameter microfilter made of polyethylene to regulate the solution mode of the composition for forming an antireflection film. This solution was coated onto a silicon wafer using a spinner. This wafer was baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and an antireflection film (film thickness: 0.08  $\mu$ m) was formed. As a result of measuring this antireflection film by a spectroscopic ellipsometer, index of refraction  $n$  at 193 nm was 1.96, and coefficient of optical absorptance  $k$  was 0.65.

### Comparative Example 1

10 g Solution having 2 g resin obtained in the above-mentioned Synthesis Example 2, 0.53 g hexamethoxymethylmelamine as a cross-linking agent, and 0.05 g p-toluenesulfonic acid monohydrate as a curing agent were mixed. After also adding 14.3 g ethyl lactate and 1.13 g propylene glycol monomethyl ether as solvents, this solution mixture was filtered using a 0.10  $\mu$ m pore diameter microfilter made of polyethylene, then filtered using a 0.05  $\mu$ m pore diameter microfilter made of polyethylene to regulate the solution mode of the composition for forming an antireflection film. This solution was coated onto a silicon wafer using a spinner. This wafer was baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and an antireflection film (film thickness: 0.23  $\mu$ m) was formed. As a result of measuring this antireflection film by a spectroscopic ellipsometer, index of refraction n at 193 nm was 1.60, and coefficient of optical absorptance k was 0.47.

### Test Example 1

The solutions obtained in Working Examples 1 to 5 and Comparative Example 1 were coated onto silicon wafers by a spinner. These wafers were baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, and antireflection films (film thickness: 0.23  $\mu$ m) were formed. These antireflection films were immersed in the solvents used for the resists—for example, ethyl lactate and propylene glycol monomethyl ether—to confirm that they were insoluble to these solvents.

The solutions obtained in Working Examples 1 to 5 and Comparative Example 1 were coated onto silicon wafers by a spinner. These wafers were baked on top of a hot plate at 205°C for one minute, antireflection films (film thickness: 0.23  $\mu$ m) were formed, and their film thickness was measured. Commercial resist solutions (such as PAR710 manufactured by Sumitomo Chemical Co., Ltd.) were coated as an upper layer on top of these antireflection films for lithography. After baking these on top of a hot plate at 130°C for one minute, the resists were exposed, then subjected to post-exposure baking at 130°C for 1.5 minutes. After developing the resists, the film thickness of the antireflection films was measured, and it was confirmed that the antireflection films for lithography obtained in Working Examples 1 to 5 and Comparative Example 1 did not intermix with the resist layers.

Next, these were dry-etched under the same conditions. Dry etching selectivity was

shown by the dry etching speed of antireflection film taking the dry etching speed of the photoresist as 1.00.

Table 1

	Index of Refraction (n)	Coefficient of Optical Absorptance (k)	Dry Etching Selectivity
Working Example 1	1.76	0.11	1.64
Working Example 2	1.76	0.17	1.83
Working Example 3	1.87	0.23	2.16
Working Example 4	1.80	0.38	1.47
Working Example 5	1.96	0.65	1.48
Comparative Example 1	1.60	0.47	0.88

The gas composition used in dry etching was  $\text{CF}_4$ . The antireflection film obtained from the composition for forming an antireflection film of Working Example 1 had higher etching characteristics than the antireflection film by prior art of Comparative Example 1. In particular, it was confirmed in Working Example 3 that increasing the amount of cyanuric acid derivative introduced increased the etching speed.

The dry etching speed of the antireflection film must be higher than the dry etching speed of the photoresist on the point that during the step of developing the photoresist formed on top of the antireflection film, then exposing the substrate underlayer by dry etching, film loss in the photoresist can be minimized and the antireflection film can be effectively removed by dry etching of the antireflection film proceeding at a faster pace than dry etching of the photoresist, resulting in an accurate transfer of the developed photoresist pattern to the substrate. The index of refraction and the coefficient of optical absorptance are useful indicators on this point. Using an antireflection film comprised of the composition of this invention is extremely effective for obtaining an antireflection film that maintains a high dry etching speed. In particular, of the compounds of Formula (1), tris(hydroxyalkyl)isocyanurates that do not contain intermolecular functional groups such as phenyl groups or alicyclic structures are especially effective in terms of obtaining a high dry etching speed.

**Industrial Field of Use**

This invention offers a composition that can form an antireflection film having a high dry etching speed. The antireflection film obtained not only has a high antireflection effect, but also can be removed rapidly during the dry etching process.

This invention can obtain a composition for forming an antireflection film that has a higher dry etching speed than the resist layer and high antireflection effect, does not cause intermixing with the resist layer, leaves no dispersed matter in the resist during baking and drying, and has high resolution and excellent resist film thickness dependency. As a result, an excellent resist pattern can be formed on a substrate by using said composition.

## CLAIMS

1. Composition for forming an antireflection film for use in a lithographic process for production of semiconductor devices, containing a resin containing structural units derived from cyanuric acid, a derivative thereof, or both as a component.
2. Composition for forming antireflection film described in Claim 1, having a component of cyanuric acid or a derivative thereof represented by Formula (1):

## Formula (1)

(where  $R^1$ ,  $R^2$ , and  $R^3$  are independent of each other, and represent hydrogen atoms, halogen atoms, substituted or unsubstituted alkyl groups with 1 to 10 carbon, benzene derivative groups, vinyl derivative groups, or epoxy derivative groups).

3. Composition for forming antireflection film described in Claim 1, having a component of a resin containing structural units derived from the compound of Formula (1) in the main chain, a resin containing said structural units in side chains, or a resin containing said structural units in both the main chain and side chains.
4. Composition for forming antireflection film described in Claim 2 or 3, wherein the compound of Formula (1) is tris(hydroxyalkyl)isocyanurate.
5. Composition for forming antireflection film described in any of Claims 1 through 4, also containing a cross-linking agent having at least two cross-link forming functional groups.
6. Method for forming an antireflection film for use in a lithographic process for production of semiconductor devices, comprised of coating, then baking, the composition for forming antireflection film described in any of Claims 1 through 5 on top of a substrate.
7. Semiconductor device production method, comprised of forming an antireflection film by coating and baking the composition for forming antireflection film described in any of Claims 1 through 5 on top of a substrate, next placing a photoresist on top of said antireflection film, then

transferring an image onto the substrate by exposing, developing, and etching said substrate to form an integrated circuit element.